

特許協力条約

PCT

REC'D 17 NOV 2005

WIPO

PCT

特許性に関する国際予備報告 (特許協力条約第二章)

(法第 12 条、法施行規則第 56 条)

[PCT 36 条及び PCT 規則 70]

出願人又は代理人 の書類記号 WA-0933	今後の手続きについては、様式 PCT/ IPEA/ 416 を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP2004/011591	国際出願日 (日. 月. 年) 12. 08. 2004	優先日 (日. 月. 年) 12. 08. 2003
国際特許分類 (IPC) Int.Cl. ⁷ B01J35/04, 27/224, 37/02, 37/08, B01D39/20, 46/00, 53/86, C04B35/565, F01N3/28		
出願人 (氏名又は名称) 日本碍子株式会社		

- この報告書は、PCT 35 条に基づきこの国際予備審査機関で作成された国際予備審査報告である。
法施行規則第 57 条 (PCT 36 条) の規定に従い送付する。
- この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 6 ページからなる。
- この報告には次の附属物件も添付されている。
 - ☒ 附属書類は全部で 3 ページである。
 - ☒ 補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関が認めた訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面の用紙 (PCT 規則 70. 16 及び実施細則第 607 号参照)
 - ☐ 第 I 欄 4. 及び補充欄に示したように、出願時における国際出願の開示の範囲を超えた補正を含むものとこの国際予備審査機関が認定した差替え用紙
 - ☐ 電子媒体は全部で _____ (電子媒体の種類、数を示す)。
配列表に関する補充欄に示すように、電子形式による配列表又は配列表に関連するテーブルを含む。
(実施細則第 802 号参照)
- この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
 - ☒ 第 I 欄 国際予備審査報告の基礎
 - ☒ 第 II 欄 優先権
 - ☐ 第 III 欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
 - ☐ 第 IV 欄 発明の単一性の欠如
 - ☒ 第 V 欄 PCT 35 条 (2) に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
 - ☐ 第 VI 欄 ある種の引用文献
 - ☒ 第 VII 欄 国際出願の不備
 - ☒ 第 VIII 欄 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 04. 03. 2005	国際予備審査報告を作成した日 01. 11. 2005	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大工原 大二	4G 3343
電話番号 03-3581-1101 内線 3416		

様式 PCT/ IPEA/ 409 (表紙) (2005 年 4 月)

Best Available Copy

第I欄 報告の基礎

1. 言語に関し、この予備審査報告は以下のものを基礎とした。

- ☒ 出願時の言語による国際出願
- ☐ 出願時の言語から次の目的のための言語である _____ 語に翻訳された、この国際出願の翻訳文
- ☐ 国際調査 (PCT規則12.3(a)及び23.1(b))
- ☐ 国際公開 (PCT規則12.4(a))
- ☐ 国際予備審査 (PCT規則55.2(a)又は55.3(a))

2. この報告は下記の出願書類を基礎とした。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に回答するために提出された差替え用紙は、この報告において「出願時」とし、この報告に添付していない。)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書

第1-8, 11-13 _____ ページ、出願時に提出されたもの

第9, 10 _____ ページ*, 04.03.2005 付けで国際予備審査機関が受理したもの

第 _____ ページ*, _____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

☒ 請求の範囲

第1-6, 8-10 _____ 項、出願時に提出されたもの

第 _____ 項*, PCT19条の規定に基づき補正されたもの

第7 _____ 項*, 04.03.2005 付けで国際予備審査機関が受理したもの

第 _____ 項*, _____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

☒ 図面

第1/1 _____ ページ/図、出願時に提出されたもの

第 _____ ページ/図*, _____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

第 _____ ページ/図*, _____ 付けで国際予備審査機関が受理したもの

☐ 配列表又は関連するテーブル

配列表に関する補充欄を参照すること。

3. ☐ 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ

☐ 請求の範囲 第 _____ 項

☐ 図面 第 _____ ページ/図

☐ 配列表 (具体的に記載すること) _____

☐ 配列表に関連するテーブル (具体的に記載すること) _____

4. ☐ この報告は、補充欄に示したように、この報告に添付されかつ以下に示した補正が出願時における開示の範囲を超えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c))

☐ 明細書 第 _____ ページ

☐ 請求の範囲 第 _____ 項

☐ 図面 第 _____ ページ/図

☐ 配列表 (具体的に記載すること) _____

☐ 配列表に関連するテーブル (具体的に記載すること) _____

* 4. に該当する場合、その用紙に“superseded”と記入されることがある。

第V欄 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、
それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲 1-10	有
	請求の範囲	無
進歩性 (IS)	請求の範囲 7	有
	請求の範囲 1-6, 8-10	無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲 1-10	有
	請求の範囲	無

2. 文献及び説明 (PCT規則 70.7)

- 文献 1 : JP 2002-154882 A (日本碍子株式会社) 2002.05.28
 文献 2 : JP 07-501485 A (エンゲルハート・コーポレーション) 1995.02.16
 文献 3 : JP 64-076986 A (日本碍子株式会社) 1989.03.23
 文献 4 : JP 2000-218165 A (イビデン株式会社) 2000.08.08
 文献 5 : JP 02-180641 A (イビデン株式会社) 1990.07.13

請求の範囲 1-6, 8-10 記載の発明は、国際調査報告で引用された文献 1-3 から進歩性を有しない。

(請求の範囲 1 について)

文献 1 には、表面に酸化珪素を有する炭化珪素質ハニカム構造体が記載されている。酸素含有量が本願請求の範囲 1 の規定を満たす実施例も記載されている(実施例 6-15 参照)。文献 1 には、ハニカム構造体上に担持する触媒について記載されていない。しかし、文献 1 記載のハニカム構造体に、本願優先日前公知である文献 2 記載の触媒を適用することは、当業者ならば容易になし得ることである。そしてその効果も、文献 1 に酸化珪素被膜を設けることで耐酸化性、耐熱衝撃性があがると記載されていることから、予想し得る範囲内といえる。なお、本願明細書には、アルミナ、セリアを触媒として含むハニカム構造体において特定の酸素含有量の酸化珪素被膜を設けたことにより、触媒を含まないハニカム構造体を用いた場合には予想し得ない効果が表れることが実施例等において示されている訳ではないから、請求の範囲 1 に係る発明が、文献 1, 2 から進歩性を有するとは言えないことを付記しておく。

(請求の範囲 2 について)

文献 3 には、炭化珪素構造体にアルミナを添加し、酸化させて被膜を形成させることにより、耐酸化性を向上させた高温用構造体が記載されている。してみれば、炭化珪素表面に酸化被膜を形成させる文献 1 に記載されたハニカム構造体においても、耐酸化性を向上させるために、アルミナを添加することは当業者ならば容易に想到し得ることである。なお、請求の範囲 2 は、ハニカム構造体の開気孔率が規定されたものでないことを付記しておく。

(請求の範囲 3 について)

炭化珪素を高温で酸化した場合、形成される酸化珪素は主としてクリストバライト結晶となる(JP 58-130546 A 参照)。

(請求の範囲 4 について)

文献 1 記載のハニカム構造体は金属珪素を含む。

(請求の範囲 5, 6, 8-10 について)

文献 1 には、表面酸化珪素形成の熱処理を、本焼成前に行うこと、本焼成後に行うことそれぞれが記載されている。熱処理温度は、請求の範囲 8, 10 の規定を満たすものであり、大気中(酸素及び水蒸気含有雰囲気下)で熱処理することも記載されている。(続葉頁有り)

Best Available Copy

第Ⅶ欄 国際出願の不備

この国際出願の形式又は内容について、次の不備を発見した。

補正後の明細書 [0069] 段落の「実施例 7 ～ 8」との記載は、「実施例 7 ～ 9」の誤記と思われる。

Best Available Copy

第Ⅷ欄 国際出願に対する意見

請求の範囲、明細書及び図面の明瞭性又は請求の範囲の明細書による十分な裏付についての意見を次に示す。

補正後の請求の範囲 7 の「燃焼させて生じた熱を直接対象物の加熱を行う」との記載は不明である。

Best Available Copy

補充欄

いずれかの欄の大きさが足りない場合

第 V 欄の続き

請求の範囲 1-6, 8 記載の発明は、国際調査報告で引用された文献 2-4、また文献 2-3, 5 から進歩性を有しない。

文献 4, 5 には共に、炭化珪素質ハニカム構造体であって、表面に酸化珪素被膜を有するものが記載されており、被膜の酸素含有量の規定は、本願請求の範囲 1 の規定と重複している。炭化珪素を主成分とするハニカム構造体に金属珪素を含有させることは、本願優先日前既に周知慣用の技術であり(例えば、文献 1 参照)、またその他の事項の判断については、前記文献 1 における判断と同様である。

請求の範囲 7 記載の発明は、国際調査報告で引用された文献 1-5 に対して進歩性を有する。

これら文献には、ハニカム構造体の熱処理を、天然ガスを燃料としたバーナー燃焼による熱を直接用いて行うことが記載されておらず、この点は文献から当業者といえども自明のものではない。

Best Available Copy

、5セル/cm² (300セル/平方インチ)、断面の一辺が35mmの正方形、長さが152mmのハニカム成形体とした。そして、この成形体を大気雰囲気中400℃で脱脂し、その後、Ar不活性雰囲気中で約1450℃で本焼成して、Si結合SiCの多孔質ハニカム構造体 (ハニカムセグメント) とした。

[0059] ハニカムセグメントの平均細孔径を水銀圧入法によって測定し、気孔率をアルキメデス法により測定した。その結果、気孔率52%、平均細孔径20μmの担体となっていた。これを基材Aとする。

[0060] また、セラミックス原料として、平均粒径が12μmのSiC粉、焼結助剤としての酸化鉄、酸化イットリウム、有機バインダとしてのメチルセルロース、造孔剤としてのデンプン、界面活性剤及び水を添加し、真空土練機により可塑性の坏土を作製した。

[0061] この坏土を押出成形してハニカム構造体とした後、このハニカム構造体をマイクロ波及び熱風で乾燥し、隔壁の厚さが310μm、セル密度が46.5セル/cm² (300セル/平方インチ)、断面の一辺が35mmの正方形、長さが152mmのハニカム成形体とした。そして、この成形体を大気雰囲気中550℃で脱脂し、その後、Ar不活性雰囲気中で2300℃で本焼成することにより、再結晶SiCの多孔質ハニカム構造体 (ハニカムセグメント) とした。

[0062] このハニカムセグメントの平均細孔径を水銀圧入法により測定し、気孔率をアルキメデス法により測定した。その結果、気孔率42%、平均細孔径10μmの担体となっていた。これを基材Bとする。

[0063] 次に、以上によって作製した基材A、Bを表1に示す方法で熱処理することにより、表面に皮膜 (酸化皮膜) を形成した。

[0064] 実施例1～6、13、14、18、19において、熱処理は、下記(1)及び(2)で示すように、本焼成後に行う方法 (表1の「熱処理工程」の欄においては「本焼後」と表示) と、脱脂後における本焼成前に行う方法 (表1の「熱処理工程」の欄においては「脱脂後」と表示) の2通りで実施した。

[0065] (1) 熱処理を本焼成後に行う方法: 脱脂 (脱バインダー) した後、Ar雰囲気下での本焼成をし、次いで熱処理をする方法 (実施例1～6及び18、19が該当する)。

[0066] (2) 熱処理を脱脂後における本焼成前に行う方法: 脱脂 (脱バインダー) した後、

熱処理を行い、次いでAr雰囲気下で本焼成をする方法（実施例13、14が該当する）。

- [0067] なお、実施例15では、上記熱処理において、ウェッターを用いて、エアをバブリングさせることにより、 H_2O を含ませて炉内に送り込むことにより行った（表1の「熱処理条件、温度、時間」の欄においては「蒸気吹込みと表示」と表示）。このときのウェッターのヒーター温度は40℃とした。
- [0068] また、実施例16、17では、LNG（液化天然ガス）を燃料として用いてバーナー燃焼加熱により熱処理を行った（表1の「熱処理条件、温度、時間」の欄においては「バーナー燃焼」と表示）。空気と燃料の比は最高温度域で、おおよそ1.2程度とした。
- [0069] また、実施例7～9では、ゾルのプレコート後に熱処理を行った（表1の「プレコート」の欄においては「 ZrO_2 」又は「 Al_2O_3 」と表示）。すなわち、実施例7～8では、硝酸溶液のアルミナゾル及びジルコニアゾル（必要に応じてさらにシリカゾル）にディッピングによりウオッシュコートした。コート量は30g/Lとした。その後、表1に示す温度の熱処理によって焼き付けた。この焼き付けの後、表1に示す温度で熱処理を行った。焼成後において、X線回折により結晶相の同定を行ったところ、実施例7、8ではジルコン、実施例9ではムライトが生成していることが確認された。すなわち、実施例7～9では、以下の手順での処理を行ったものである。すなわち、脱脂（脱バインダー）した後、Ar雰囲気下で本焼成をし、次いでゾルプレコートし、次いで熱処理をした。
- [0070] 実施例10～12では、原料に前駆体を添加して熱処理を行った（表1の「原料添加」の欄においては「 ZrO_2 」又は「 Al_2O_3 」と表示）。すなわち、基材Aの作製段階において、原料に対してジルコニア、アルミナを5質量%ずつ添加して本焼成し、その後、表1に示す温度で熱処理を行った。焼成後において、X線回折により結晶相の同定を行ったところ、実施例10、11ではジルコン、実施例12ではムライトが生成していることが確認された。
- [0071] 比較例1では、基材Aに対して、本焼成のみを行い、熱処理を行なわなかった。比較例2～4では、熱処理を本焼成後に行う方法（比較例2、3が該当する）及び脱脂後における本焼成前に行う方法（比較例4が該当する）を用いて、表1に示す温度で熱処理を実施した。比較例5では、基材Bに対して、本焼成工程のみを行い、熱処理を

請求の範囲

- [1] 骨材としての炭化珪素粒子が相互間に細孔を保持した状態で結合することによって構成された、多孔質でハニカム形状の多孔質ハニカム構造体と、前記多孔質ハニカム構造体の表面に担持された、アルミナ及びセリアを主成分として含有する触媒とを備えた炭化珪素質触媒体であって、
- 前記触媒が、前記多孔質ハニカム構造体の表面に、珪素を含む酸化物を含有した皮膜を介在させた状態で担持され、かつ、前記皮膜が、前記多孔質ハニカム構造体を構成する全元素の2～10質量%の酸素を含有していることを特徴とする炭化珪素質触媒体。
- [2] 前記皮膜が、元素として、アルミナ及び／又はジルコニアを含有している請求項1に記載の炭化珪素質触媒体。
- [3] 前記皮膜が、結晶相として、クリストバライト、ジルコン及びムライトからなる群から選ばれる少なくとも一種を含有していることを特徴とする請求項1又は2に記載の炭化珪素質触媒体。
- [4] 前記炭化珪素粒子が、結合材としての金属珪素によって結合していることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の炭化珪素質触媒体。
- [5] 炭化珪素粒子を含む原料を押出成形してハニカム形状のハニカム構造体を得、得られた前記ハニカム構造体を、本焼成し、次いで酸素含有雰囲気下で熱処理して、多孔質ハニカム構造体を得、得られた前記多孔質ハニカム構造体の表面に、アルミナ及びセリアを主成分として含有する触媒を担持させることを特徴とする炭化珪素質触媒体の製造方法。
- [6] 前記熱処理を、酸素及び水蒸気含有雰囲気下で行う請求項5に記載の炭化珪素質触媒体の製造方法。
- [7] (補正後) 前記熱処理を、天然ガスを燃料としたバーナーを燃焼させて生じた熱を直接対象物の加熱を行う請求項5又は6に記載の炭化珪素質触媒体の製造方法。
- [8] 前記熱処理を、800～1400℃の温度で行う請求項5～7のいずれかに記載の炭化珪素質触媒体の製造方法。
- [9] 炭化珪素粒子を含む原料を押出成形してハニカム形状のハニカム構造体を得、得

Best Available Copy